

(19) Japan Patent Office

(12) Official Gazette for Kokai Patent Applications (A)

(11) Japanese Patent Application Kokai Publication No. 2002-331034 (P2002-331034A)

(43) Kokai Publication Date: November 19, 2002

(53) Int. Cl. [see source]

(21) Application Filing No.: 2001-142321 (P2001-142321)

(22) Application Filing Date: May 11, 2001

(71) Applicant: Kaneka KK, Nakanoshima 3-2-4, Kita-ku, Osaka City, Osaka Prefecture

(72) Inventor: Sakada Tetsunen, Torika-nishi 5-2-23-D401, Sesshu City, Osaka Prefecture

(72) Miyahashi Tsuyoshi[?], Ogaki Uchimachi 3-12-12-305, Hirakata City, Osaka Prefecture

(72) Inventor: Ishida Mamoru, Hibarioka 3-15-3, Tamatsuka City, Hyogo Prefecture

F Terms (Reference): 4C167, AA06, AA07, AA08, BB28, CC09 DD01, FF01, GG07, GG36, HH30, 4F208, AA45, AG07, AH63, AR20, LA02, LA08, LB01, LG22, LN29

(54) Name of the Invention: Balloon Parison

(57) Summary

Problem: The invention consists of a balloon parison for stable production of balloon catheters using a biaxial blow molding process of polyamide elastomer balloons which will not fail to expand, do not burst at the time of inflation, and after molding do not develop tears, cracks, pin holes, indentations or other external visual irregularities.

Solution: A balloon parison with a tensile strength of $>2.9 \times 10^2$ MPa and $<3.4 \times 10^2$ MPa.

CLAIMS

Claim 1: A balloon parison manufactured from polyamide elastomer with a tensile strength of $>2.9 \times 10^2$ MPa and $<3.4 \times 10^2$ MPa, to be used for balloons.

Claim 2: A balloon with the characteristic that it is manufactured in a biaxial blow molding process using the balloon parison referred to in Claim 1.

Claim 3: The balloon as referred to in Claim 2, and the manufacturing method of this balloon, with the characteristic that during the biaxial blow molding stage, the balloon is stretched in axial direction to a magnitude of >2.0 and <4.0 of the balloon parison, and in diametrical direction to a magnitude of >2.4 and <3.4 of the balloon parison.

Detailed Description of the Invention

[0001]

Technical field of the invention: The present invention is a balloon parison for the purpose of the manufacture of the balloons that are used in balloon catheters.

[0002]

Prior art: In angioplasty procedures (such as PTA: percutaneous transluminal angioplasty, or PTCA: percutaneous transluminal coronary angioplasty), in the case of a lesion or obstruction that has formed in

blood vessels such as arteries, the obstructed or narrowed vessel section is dilated in order to restore the blood flow to the downstream area of the vessel. This procedure is frequently performed in numerous medical institutions, and constitutes a generally accepted treatment for conditions of this kind.

[0003]

Balloon catheters are frequently used for dilation of lesions in the coronary artery, and in that case are used as part of a set, also including a guiding catheter and a guidewire. In angioplasties using a balloon catheter, the tip of the guiding catheter is inserted through an incision in the femoral artery, the thoracic artery, the radial artery etc., advanced through the aorta and placed at the edge of the entrance to the coronary artery. Then, a guidewire passing through a balloon catheter is advanced through the lesion, the balloon catheter is advanced over the guidewire, and the balloon on the balloon catheter (hereafter the "balloon") is placed inside the lesion and inflated, which dilates the lesion, after which the balloon is deflated, and removed from the body. However, use of balloon catheters is not limited to treatment of arterial lesions: it has many medical applications, including advancement into arteries and advancement into various cavities.

[0004]

Balloons are usually manufactured by means of biaxial blow molding of a single lumen tube. The single lumen tubes used for the manufacture of balloons are called balloon parisons. Balloon parisons are usually manufactured by means of extrusion of heat-resistant plastic resin.

[0005]

In the extrusion process, the shape of the dies, the temperature settings of the extrusion machine, the output volume, the speed at which the balloon parison is pulled out, the internal air pressure etc. constitute the extrusion parameters, and enable the producer to obtain a balloon parison of the required size.

[0006]

In the field of PTCA catheters, the cycle for model changes is very short, and since the shape of the balloons tends to change frequently, it is necessary to determine the shape and the biaxial blow molding parameters for the balloon parison accordingly.

[0007]

Whenever the biaxial blow molding parameters are changed, the product sometimes fails to form because it refuses to expand, or bursts at the time of expansion. Even after the balloon has been molded, the frequency of cracks or formation of pinholes in the balloon surface is high, and the rejection rate is considerable.

[0008]

Problem addressed by the invention: The present invention consists of a balloon parison that allows for stable biaxial blow molding production of balloons in order to solve the above problem.

[0009]

Method for solution of the problem: After intensive research to find a method to resolve the aforementioned problems, it was found that the number of defective products during the biaxial blow molding process is reduced when using a balloon parison made of polyamide elastomer with a tensile strength of $>2.9 \times 10^2$ MPa and $<3.4 \times 10^2$ MPa, and that in this manner, a stable balloon can be produced.

[0010] When, during biaxial blow molding, the balloon is stretched in axial direction at a magnitude of >2.0 and <4.0 times that of the balloon parison, and is stretched in diametrical direction at a magnitude of >2.4 and <3.4 times that of the balloon parison, the balloon manufacturing process is further stabilized.

[0011]

Actual embodiment of the invention: Here follows a detailed description of the invention. Figure 1 is an abbreviated drawing of the extrusion device used for production of the balloon parisons. The extrusion device consists of an extrusion machine, a cooling tank, and an intake device.

[0012] The tensile strength of the balloon parison can be controlled using the extrusion parameters (output volume, distance between dies and water tank, intake speed).

[0013] The following is a description of the polyamide elastomer used for the present invention; however, the invention is not limited to this material. The polyamide elastomer used for the invention is a block compound consisting of hard segments and soft segments. Ideally, a block compound consisting of hard polyamide segments and soft polyether segments is used. For the hard segment polyamide material, either, polyamide 6, 6-6, 6-10, 6-12, 11, or 12 may be used, but polyamide 12 is ideal. For the soft segment polyether material, either polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol etc. may be used; polytetramethylene glycol is the material of preference. The hardness of polyamide elastomer can be selected based on the resilience required for the balloon, but ideally lies within a range of Shore D 25–72, and more precisely within a narrow range of Shore D 50–72.

[0014] The following is a description of the tensile strength. The tensile strength is defined in JIS Standard K7113, and consists of the tensile stress compared to the amount of deformation within a certain tensile comparison range. Measurements of the tensile response were performed in a room with a controlled environment, with a temperature of 23°C, and a humidity of 50%. The measuring device was an AG 2000 autograph (Shimadzu brand). A balloon parison with a length of 300 mm was fastened using two chucks at a distance of 50 mm of each other, and was stretched in the axial direction of the balloon parison at a set speed of 50 mm/min. The “distance of 50 mm” between the chucks was the distance between the lower edge of the upper section of the tensile strength testing device and the upper edge of the lower section of the tensile strength testing device enclosing the balloon parison. The balloon parison was fastened in this manner, taking care there was no slack. The inner diameter of the balloon parisons used for the test was measured using a pin gauge, and the outer diameter was measured using a external diameter measuring laser sensor.

[0015] The tensile strength test is a destruction test, and it was therefore not possible to use the measured test objects as such for the blow molding process to obtain balloons. Therefore, we used 5 balloon parisons from one lot for tensile strength measurement, and used the average measurement obtained in this manner as the tensile strength value for other balloon parisons from the same lot. The tensile strength measured for the balloon parisons in the present experiment was $>2.9 \times 10^2$ MPa and $<3.4 \times 10^2$ MPa. If the tensile strength is lower than 2.9×10^2 MPa, draw-down occurs during the heating stage of the balloon molding process, and molding is difficult. If the tensile strength is higher than 3.4×10^2 MPa, cracks appear in the balloon surface during the longitudinal stretching phase of the balloon manufacturing process, the product failure rate increases, and there is increased risk of bursting of the balloon catheter inside the vessel during treatment procedures.

[0016] A tensile strength of $>3.0 \times 10^2$ MPa and $<3.2 \times 10^2$ MPa is ideal. When balloons are molded using balloon parisons with a tensile strength of $>3.0 \times 10^2$ MPa and $<3.2 \times 10^2$ MPa, the product failure rate is reduced even further.

[0017] The balloons of this invention are produced by biaxial blow molding in an installation like the one depicted in Figure 2. A balloon parison of the appropriate material and of the appropriate diameter and thickness (11) is guided into a metal mold (12); the axial stress changes of the balloon section of the balloon parison (13) are monitored using a device such as a force gauge (14); the fasteners (15), (16) holding the balloon parison (11) are moved along the axis and in a direction opposite of that of the balloon over a slide table (17); at the same time (or before, or after) the expansion liquid (18) is injected into the balloon parison. Using the total of these actions, biaxial blow molding takes place and a balloon is produced. The stretching actions may be performed separately, or the various stages may be further subdivided.

[0018] Ideally, during biaxial blow molding, the balloon is stretched in axial direction to a size of >2.0 and <4.0 times that of the balloon parison, and stretched in diametrical direction to a size of >2.4 and <3.4 times that of the balloon parison. If the axial direction stretching magnitude is less than 2.0, the balloon obtained from balloon parisons with a stable shape as obtained through extrusion tends to be too thick for practical use; if the magnitude is more than 4.0, cracks appear frequently during balloon molding. If the diametrical direction stretching magnitude is less than 2.4, some sections often do not stretch, resulting in an uneven exterior appearance, and if the stretching magnitude is more than 3.4, the occurrence of tears during balloon molding increases.

[0019] The stretching magnitude in axial direction is a value that was based on measurements performed at the moment when markers that, before stretching in axial direction occurred, had already been placed in the balloon parison, on the main body of the balloon and on the exterior of both ends, had started to decrease in diameter and begun to taper. The stretching magnitude in diametrical direction is the value expressed as (balloon diameter at the moment the balloon was expanded by fluid in non-stretched state) / (balloon parison diameter). However, unless special conditions prevail, the "balloon diameter at the

moment the balloon was expanded by fluid in non-stretched state" may be substituted with the value for the diameter of the mold used for biaxial stretching of the balloon.

[0020] Balloon catheters with balloons manufactured using the balloon parisons of this invention may be used in various spaces and blood vessels in the human body, and especially in the coronary artery, the blood vessels of hand and feet, the blood vessels of the kidneys, the liver etc.

[0021]

Embodiment: The following is a more detailed description using the embodiment of the invention and comparative examples, but does not constitute a limitation of the invention.

[0022] (Embodiment 1) Extruding polyamide elastomer PEBAX7033 (produced by Elf Atochem) using a single axis 25 mm extrusion device, and using the extrusion parameters as depicted in Table 1, balloon parisons with an external diameter of 1.18 mm and an internal diameter of 0.58 mm were obtained. Measuring the tensile strength of these balloon parisons, the average value as measured in 5 samples was found to be 3.2×10^2 MPa. After biaxial blow molding of these balloon parisons in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced (in the embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 3.5, and the stretching magnitude in diametric direction was 3.0). Ten of the balloons produced underwent a visual inspection. In this inspection, no tears, cracks, pinholes or other external defects were found. As depicted in Table 1, no external defects such as cracks etc. were found in any of the balloons, and the success rate was 100%.

[0023] (Embodiment 2): Identical to Embodiment 1, and using the extrusion parameters as depicted in Table 1, balloon parisons with an external diameter of 1.18 mm and an internal diameter of 0.58 mm were obtained. Measuring the tensile strength of these balloon parisons, the average value as measured in 5 samples was found to be 3.3×10^2 MPa. After biaxial blow molding of these balloon parisons in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced (in this embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 3.5, and the stretching magnitude in diametric direction was 3.0). Identical to Embodiment 1, 10 of the balloons produced underwent a visual inspection. As depicted in Table 1, almost no external defects such as cracks etc. were found in the balloons; the success rate was 90%.

[0024] (Embodiment 3): Identical to Embodiment 1, and using the extrusion parameters as depicted in Table 1, balloon parisons with an external diameter of 1.18 mm and an internal diameter of 0.58 mm were obtained. Measuring the tensile strength of these balloon parisons, the average value as measured in 5 samples was found to be 3.0×10^2 MPa. After biaxial blow molding of these balloon parisons in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced (in the embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 3.5, and the stretching magnitude in diametric direction was 3.0). Identical to Embodiment 1, 10 of the balloons produced underwent a visual inspection. As depicted

in Table 1, almost no external defects such as cracks etc. were found in any of the balloons; the success rate was 90%.

[0025] (Embodiment 4): Using the balloon parisons produced in Embodiment 1 (external diameter of 1.18 mm, internal diameter of 0.58 mm, tensile strength 3.2×10^2 MPa), and placing them in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced using biaxial blow molding (in this embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 4.2, and the stretching magnitude in diametric direction was 3.0). Identical to Embodiment 1, 10 of the balloons produced underwent a visual inspection. In 3 of the balloons, constrictions were found in the tapered section. The success rate was 70%.

[0026] (Embodiment 5) Using the conditions used in Embodiment 1 and using the extrusion parameters depicted in Table 1, balloon parisons with an external diameter of 1.00 mm, and an internal diameter of 0.46 mm were produced. Measuring the tensile strength of these balloon parisons, the average value as measured in 5 samples was found to be 3.2×10^2 MPa. After biaxial blow molding of these balloon parisons in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced (in this embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 3.5, and the stretching magnitude in diametric direction was 3.5). Identical to Embodiment 1, 10 of the balloons produced underwent a visual inspection. Two of the balloons burst during biaxial blow molding, and 2 more balloons showed pinholes. The success rate was 60%.

[0027] (Comparative example 1): Using the conditions in Embodiment 1 and using the extrusion parameters depicted in Table 1, balloon parisons with an external diameter of 1.18 mm, and an internal diameter of 0.58 mm were produced. Measuring the tensile strength of these balloon parisons, the average value as measured in 5 samples was found to be 3.8×10^2 MPa. After biaxial blow molding of these balloon parisons in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced (in this embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 3.5, and the stretching magnitude in diametric direction was 3.0). Identical to Embodiment 1, 10 of the balloons produced underwent a visual inspection. Almost all of the balloon surfaces showed lateral cracks in longitudinal direction. The success rate was 20%.

[0028] (Comparative example 2): Using the conditions used in Embodiment 1 and using the extrusion parameters depicted in Table 1, balloon parisons with an external diameter of 1.18 mm, and an internal diameter of 0.58 mm were produced. Measuring the tensile strength of these balloon parisons, the average value as measured in 5 samples was found to be 2.6×10^2 MPa. After biaxial blow molding of these balloon parisons in a metal mold with a diameter of 3.5 mm, kept at a constant temperature of 110°C, balloons with an external diameter of 3.5 mm and a wall thickness of 20 micrometer were produced (in this embodiment, the stretching magnitude in axial direction was 3.5, and the stretching

magnitude in diametric direction was 3.0). During the biaxial blow molding process, draw-down occurred in 5 of the 10 balloons and molding could not take place. Identical to Embodiment 1, 5 of the balloon catheters produced underwent a visual inspection. In the balloons that were successfully molded, no cracks or other defects were observed. The success rate was 50%.

[0029]

Effects of the Invention: As described above, when the tensile strength of the balloon parisons of the present invention is $>2.9 \times 10^2$ MPa and $<3.4 \times 10^2$ MPa, production defects at the time of biaxial blow molding of the balloon are zero, and the balloon manufacturing process is stabilized.

Table 1:

	Extrusion device temperature	Feeding speed	Distance between dies and water tank	Output rate	Balloon parison OD/ID	Tensile strength (N=average of 5)	Stretching magnitude in axial direction	Stretching magnitude in diametric direction	Success rate
	°C	m/min	mm	g/min	mm	$\times 10^2$ MPa	Magnitude	Magnitude	%
Embodiment 1	220	15.7	6	13.2	1.18/0.58	3.2	3.5	3.0	100
Embodiment 2	220	12.5	8	10.5	1.18/0.58	3.3	3.5	3.0	90
Embodiment 3	220	13.3	6	11.1	1.18/0.58	3.0	3.5	3.0	90
Embodiment 4	220	15.7	6	13.2	1.18/0.58	3.2	4.2	3.0	70
Embodiment 5	220	17.0	8	13.2	1.00/0.46	3.2	3.5	3.5	60
Comp. example 1	220	30.0	6	25.1	1.18/0.58	3.8	3.5	3.0	20
Comp. Example 2	220	13.4	15	11.2	1.18/0.58	2.6	3.5	3.0	50

Note: This is an illustration of the extrusion parameters used for the balloon parisons used in the embodiments and the comparative examples. The table shows the results of measurement of the average tensile strength of the balloon parisons, and the results of visual inspection of the balloon exterior.

Brief explanation of the illustrations:

Figure 1: Schematic drawing of the extrusion installation used for the balloon parisons in the present invention.

Figure 2: Schematic drawing of the balloon catheter production installation of the present invention.

Legend:

1. Extrusion Device
2. Dies
3. Cooling Tank
4. Feeder
5. Control Panel
6. Spool
11. Balloon Parison
12. Mold
13. Balloon Molding Section of Balloon Parison
14. Monitoring Device
15. Chuck
16. Chuck
17. Slide Table
18. Pressurizer

[Amendment of Proceedings]

[Filing Date]: June 12, 2001

[Amendment 1]

[Name of Amendment Document] Detailed description

[Subject of Amendment Document] Scope of invention for which patent is sought

[Amendment Method] Update

[Amendment Contents]

[Scope of Invention for which Patent is Sought]

[Claim 1] A balloon parison manufactured from polyamide elastomer with a tensile strength of $>2.9 \times 10^2$ MPa and $<3.4 \times 10^2$ MPa, to be used for balloons.

[Claim 2] A balloon with the characteristic that it is manufactured in a biaxial blow molding process using the balloon parison referred to in Claim 1.

[Claim 3] The balloon as referred to in Claim 2, and the manufacturing method of this balloon, with the characteristic that during the biaxial blow molding stage, the balloon is stretched in axial direction to >2.0 and <4.0 times the size of the balloon parison, and in diametrical direction to >2.4 and <3.4 times the size of the balloon parison.

[Claim 4] The manufacturing process of the balloon as referred to in Claim 2, with the characteristic that during the biaxial blow molding stage, the balloon is stretched in axial direction to >2.0 and <4.0 times the size of the balloon parison, and in diametrical direction to >2.4 and <3.4 times the size of the balloon parison.

[Translator's note: Text continued from front in source doc has been moved to front.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-331034

(P2002-331034A)

(43) 公開日 平成14年11月19日 (2002. 11. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
A 6 1 M 25/00		B 2 9 C 49/02	4 C 1 6 7
B 2 9 C 49/02		49/08	4 F 2 0 8
49/08		B 2 9 K 19:00	
// B 2 9 K 19:00		B 2 9 L 31:00	
B 2 9 L 31:00		A 6 1 M 25/00	4 1 0 B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-142321 (P2001-142321)

(22) 出願日 平成13年5月11日 (2001. 5. 11)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 坂田 哲年

大阪府摂津市島飼西5-2-23-D401

(72) 発明者 御林 毅

大阪府枚方市大垣内町3-12-12-305

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バルーン用バリソン

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ポリアミドエラストマー製のバルーン作製において、二軸延伸ブロー成形をする際に、膨らまなかったり、膨らんだ途端に破裂するようなことがなく、また成形できてもバルーン表面に割れ、ひび、ピンホール、くぼみ等の外観不良を生じない、安定してバルーンカテーテルを作製できるバルーン用バリソンを提供する。

【解決手段】 バルーン用バリソンの引張弾性率が $2.9 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上、 $3.4 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以下であることを特徴とするバルーン用バリソンを提供した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】バルーンに使用するものであって、引張弾性率が $2.9 \times 10^4 \text{ MPa}$ 以上、 $3.4 \times 10^4 \text{ MPa}$ 以下の範囲にあることを特徴とする、ポリアミドエラストマーからなるバルーン用バリソン。

【請求項2】請求項1記載のバルーン用バリソンを用い、二軸延伸ブロー成形して製造されることを特徴とするバルーン。

【請求項3】二軸延伸ブロー成形する際に、バルーンがバルーン用バリソンに対し軸方向に2.0倍以上、4.0倍以下に延伸され、径方向に2.4倍以上、3.4倍以下に延伸されて形成されていることを特徴とする請求項2記載のバルーン、またはこのバルーンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、バルーンカテーテルに使用するバルーンを作成するための、バルーン用バリソンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、血管などの脈管において狭窄あるいは閉塞が生じた場合、脈管の狭窄部位あるいは閉塞部位を拡張して、血管末梢側への血流を改善するために行う脈管形成術（PTA：Percutaneous Transluminal Angioplasty、PTCA：Percutaneous Transluminal Coronary Angioplastyなど）は、多くの医療機関において多数の術例があり、この種の症例における手術としては一般的になっている。

【0003】バルーンカテーテルは、主に冠状動脈の狭窄部位を拡張するために、ガイドカテーテルとガイドワイヤーとのセットで使用される。このバルーンカテーテルを用いた脈管形成術は、まずガイドカテーテルを大腿動脈、上腕動脈、橈骨動脈等の穿刺部位から挿入して大動脈を経て冠状動脈の入口に先端を位置させた後、バルーンカテーテルを貫通させたガイドワイヤーを冠状動脈の狭窄部位を超えて前進させ、その後バルーンカテーテルをガイドワイヤーに沿って前進させ、バルーンカテーテルのバルーン（以下バルーンとする）を狭窄部位に位置させた状態で膨張させて狭窄部位を拡張する手順で行い、そしてバルーンを収縮させて体外に除去する。しかし、バルーンカテーテルは、動脈狭窄の治療だけに限定されず、血管の中への挿入、ならびに種々の体腔への挿入を含む多くの医療的用途に有用である。

【0004】バルーンは、通常シングルルーメンチューブを二軸延伸ブロー成形することにより製造されるものである。特にバルーンの成形に用いるシングルルーメンチューブをバルーン用バリソンとよんでいる。バルーン用バリソンは、通常熱可塑性樹脂を押出成形することにより製造されるものである。

【0005】押出成形ではダイス形状、押出機の設定温度、吐出量、バルーン用バリソンを引き取る速度、内部

エア圧力などの押出条件を調整することにより、所望サイズのバルーン用バリソンを得ることができる。

【0006】PTCAカテーテルはモデルチェンジのサイクルが速く、バルーン各部の仕様が短期間に変化するため、バルーン用バリソンの仕様、二軸延伸ブロー成形条件をその度に決定する必要があった。

【0007】しかし二軸延伸ブロー成形条件を変えると膨らまなかったり膨らんだ途端に破裂するなど成形できないことがあった。また成形できてもバルーン表面にひびが入ったりピンホールができていたり成形不良品も多く発生していた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が前述の状況に鑑み目的とするところは、バルーンの作製において、二軸延伸ブロー成形をする際に安定してバルーンを作製できるバルーン用バリソンを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を改善するべく鋭意検討を重ねた結果、バルーンカテーテルに使用するものであって、材料がポリアミドエラストマーであるバルーン用バリソンの引張弾性率が $2.9 \times 10^4 \text{ MPa}$ 以上、 $3.4 \times 10^4 \text{ MPa}$ 以下であることを特徴とするバルーン用バリソンを使用すると、バルーン作製時の二軸延伸ブロー成形工程の成形不良が減少し、安定してバルーンを作製できることを見出し、本発明に到達した。

【0010】更に、二軸延伸ブロー成形する際に、バルーンがバルーン用バリソンに対し軸方向に2.0倍以上、4.0倍以下に延伸され、径方向に2.4倍以上、3.4倍以下の範囲で延伸して形成される場合に、更に安定してバルーンを作製することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明におけるバルーン用バリソンの作製に用いた押出装置の概略図を図1に示す。押出装置は押出機、冷却水槽、引取機により構成される。

【0012】押出条件（吐出量、ダイス槽間距離、引取速度）を変えることによりバルーン用バリソンの引張弾性率を制御できる。

【0013】以下に本発明で使用するポリアミドエラストマーについて説明するが、本発明はこれにより制限されるものではない。本発明で使用するポリアミドエラストマーとしては、ハードセグメントとソフトセグメントからなるブロック共重合体が用いられ、好適にはポリアミドからなるハードセグメントと、ポリエーテルからなるソフトセグメントを用いたブロック共重合体が用いられる。更にこのハードセグメントを構成するポリアミドには、ポリアミド6、6-6、6-10、6-12、11、12等が使用できるが、特にポリアミド12が好ま

しい。更にソフトセグメントを構成するポリエーテルには、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が使用できるが、特にポリテトラメチレングリコールが好ましい。一方、ポリアミドエラストマーの硬度は、バルーンに要求される柔軟性によりあらゆる硬度のものが用いられるが、好適にはショアD硬度で25から72のものが、更には好適にはショアD硬度で50から72のものが用いられる。

【0014】次に引張弾性率について説明する。引張弾性率とはJIS-K7113に定義されているように、引張比例限度内における引張応力とこれに対応するひずみの比のことである。本発明における引張応力及びひずみの測定は温度23℃、湿度50%に制御された室内にて行い、装置にはオートグラフAG2000（島津製作所）を使用し、長さ300mmのバルーン用バリソンをチャック間距離を50mmで保持し、50mm/minの一定速度でバルーン用バリソンの軸方向に引張ることで行った。ここでチャック間距離とはバルーン用バリソンを挟んでいる上側の引張試験用治具の下端部と下側の引張試験用治具の上端部との距離をいい、バルーン用バリソンをこの間にたるまないように注意して挟んだ。試験に供するバルーン用バリソンの内径はピンゲージを用いて測定し、外径はレーザー式外径測定装置を用いて測定した。

【0015】一方、引張弾性率の測定は破壊測定であり引張弾性率を測定した試料をそのままブロー成形しバルーンを得ることはできない。そこで、同条件で作製したバルーン用バリソンの内、5本のバルーン用バリソンの引張弾性率測定し、その平均値をその同条件で作成したバルーン用バリソンの引張弾性率とした。本発明では、バルーン用バリソンの引張弾性率を $2.9 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上、 $3.4 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以下と規定している。該引張弾性率が $2.9 \times 10^3 \text{ MPa}$ より小さくなると、バルーン成形工程の加熱時にドロダウが発生し成形が難しい。また該引張弾性率が $3.4 \times 10^3 \text{ MPa}$ を超えると、バルーン成形工程の長手方向延伸時にバルーン表面にひびが入り、成形不良となりやすく、治療の際血管内でバルーンカテーテルが破裂する危険性がある。

【0016】該引張弾性率は $3.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上、 $3.2 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以下であることが更に好ましい。該引張弾性率が $3.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上、 $3.2 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以下を示すバルーン用バリソンによりバルーンを成形すると、バルーンの成形不良を更に低減することができる。

【0017】本発明のバルーンは例えば図2に示す如き装置を用いて二軸延伸ブロー成形され製造される。すなわちバルーンに成形されるのに適切な材質、直径、肉厚であるバルーン用バリソン11を金型12内に導入し、バルーン用バリソンのバルーン成形部分13の軸方向の

応力変化をフォースゲージの如き検知手段14で検知し、固定部15、16でバルーン用バリソン11を保持したまま軸方向で且つバルーンと反対側ヘスライドテーブル17上を移動させ、同時または前後して拡張流体18をバルーン用バリソン内に注入し、これらの操作によりトータルとして二軸延伸ブロー成形しバルーンを製造する。これらの各延伸は別々に行っても、それぞれの段階を更に多段に分けて行っても良い。

【0018】二軸延伸ブロー成形する際には、バルーンがバルーン用バリソンに対し軸方向に2.0倍以上、4.0倍以下に延伸され、径方向に2.4倍以上、3.4倍以下に延伸されて形成されていることが好ましい。軸方向の延伸が2.0倍よりも小さいと、押し出しにより形状が安定的に得られるバルーン用バリソンからは実用に対し肉厚のバルーンしか得られず、4.0倍よりも大きいと、バルーン成形中に破裂することが多くなる。一方、径方向の延伸が2.4倍よりも小さいと未拡張部分が残ることが多く均一な外観のバルーンが得られにくく、3.4倍よりも大きく延伸するとバルーン成形中に破裂することが多くなる。

【0019】ここで言う軸方向の延伸倍率は、二軸延伸前に予めバルーン用バリソンに付けておいた目盛りがバルーンの直管部とその両端の外側に向かうにつれて縮径するテーバー部になった時に、何倍に延ばされているかを測定した値であり、径方向の延伸倍率は、（流体によりバルーンが非延伸状態で拡張された時のバルーンの直径）／（バルーン用バリソンの直径）で表される値を意味する。但し、特段の事情がない限り、「流体によりバルーンが非延伸状態で拡張された時のバルーンの直径」の値は、バルーンを二軸延伸する際に使用した金型の直径の値で置き換えて使用しても良い。

【0020】なお、本発明のバルーン用バリソンにより作成されたバルーンを用いたバルーンカテーテルは、人体のあらゆる体腔、血管に使用でき、更に好ましくは冠動脈、手足の血管、人造、肝臓の血管などに使用できる。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例に基づいて更に詳細に説明するが、これらは本発明を何ら制限するものではない。

【0022】（実施例1）ポリアミド系エラストマーPEBAX7033（elf a to chem社製）を単軸25mm押出機を用いて表1に示す押出条件により押出成形し、外径1.18mm、内径0.58mmのバルーン用バリソンを成形した。該バルーン用バリソンの引張弾性率を測定したところ5本のサンプルの平均値は $3.2 \times 10^3 \text{ MPa}$ であった。該バルーン用バリソンを110℃に保持された 3.5 mm φの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径 3.5 mm 、肉厚約 $20 \mu \text{ m}$ のバルーンを作製した（この時の軸方向の延伸倍率は

3.5倍、径方向の延伸倍率は3.0倍であった)。作製したバルーン10個について外観検査を行った。外観検査はバルーン表面にわれ、ひび、ピンホールなど外観不良がないかを検査した。表1に示すようにすべてのバルーン表面にひびなどの外観不良は発生せず、良品率は100%であった。

【0023】(実施例2)実施例1と同様にして表1に示す押出条件により押出成形し、外径1.18mm、内径0.58mmのバルーン用バリソンを成形した。該バルーン用バリソンの引張弾性率を測定したところ5本の10 サンプルの平均値は $3.3 \times 10^3 \text{ MPa}$ であった。該バルーン用バリソンを110℃に保持された3.5mmφの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径3.5mm、肉厚約20μmのバルーンを作製した(この時の軸方向の延伸倍率は3.5倍、径方向の延伸倍率は3.0倍であった)。実施例1と同様に作製したバルーン10個について外観検査した。表1に示すようにほとんどのバルーン表面にひびなどの外観不良は発生せず、良品率は90%であった。

【0024】(実施例3)実施例1と同様にして表1に示す押出条件により押出成形し、外径1.18mm、内径0.58mmのバルーン用バリソンを成形した。該バルーン用バリソンの引張弾性率を測定したところ5本の10 サンプルの平均値は $3.0 \times 10^3 \text{ MPa}$ であった。該バルーン用バリソンを110℃に保持された3.5mmφの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径3.5mm、肉厚約20μmのバルーンを作製した(この時の軸方向の延伸倍率は3.5倍、径方向の延伸倍率は3.0倍であった)。実施例1と同様に作製したバルーン10個について外観検査した。表1に示すようにほとんどのバルーン表面にひびなどの外観不良は発生せず、良品率は90%であった。

【0025】(実施例4)実施例1で作製したバルーン用バリソンを使用し(外径1.18mm、内径0.58mm、引張弾性率 $3.2 \times 10^3 \text{ MPa}$)、該バルーン用バリソンを110℃に保持された3.5mmφの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径3.5mm、肉厚約20μmのバルーンを作製した(この時の軸方向の延伸倍率は4.2倍、径方向の延伸倍率は3.0倍であった)。実施例1と同様に作製したバルーン10個について外観検査した。3個のバルーンにおいてテーバー部にくびれが見られた。良品率は70%であった。

【0026】(実施例5)実施例1と同様にして表1に示す押出条件により押出成形し、外径1.00mm、内径0.46mmのバルーン用バリソンを成形した。該バルーン用バリソンの引張弾性率を測定したところ5本の10 サンプルの平均値は $3.2 \times 10^3 \text{ MPa}$ であった。該バルーン用バリソンを110℃に保持された3.5mmφの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径3.5mm、肉厚約20μmのバルーンを作製した(この時の

軸方向の延伸倍率は3.5倍、径方向の延伸倍率は3.5倍であった)。実施例1と同様に作製したバルーン10個について外観検査した。2個のバルーンは二軸延伸ブロー時に破裂し、更に2個のバルーンにおいてピンホールが見られた。良品率は60%であった。

【0027】(比較例1)実施例1と同様にして表1に示す押出条件により押出成形し、外径1.18mm、内径0.58mmのバルーン用バリソンに成形した。該バルーン用バリソンの引張弾性率を測定したところ、5本の10 サンプルの平均値は $3.8 \times 10^3 \text{ MPa}$ であった。該バルーン用バリソンを110℃に保持された3.5mmφの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径3.5mm、肉厚約20μmのバルーンを作製した(この時の軸方向の延伸倍率は3.5倍、径方向の延伸倍率は3.0倍であった)。実施例1と同様に作製したバルーン10個について外観検査した。ほとんどのバルーン表面の長手方向に垂直な方向にひびがあった。良品率は20%であった。

【0028】(比較例2)実施例1と同様にして表1に示す押出条件により押出成形し、外径1.18mm、内径0.58mmのバルーン用バリソンに成形した。該バルーン用バリソンの引張弾性率を測定したところ、5本の10 サンプルの平均値は $2.6 \times 10^3 \text{ MPa}$ であった。該バルーン用バリソンを110℃に保持された3.5mmφの金型内で二軸延伸ブロー成形することで外径3.5mm、肉厚約20μmのバルーンを作製した(この時の軸方向の延伸倍率は3.5倍、径方向の延伸倍率は3.0倍であった)。二軸延伸ブロー成形時にドロダウが生じ成形できないものがバルーン10個中5個あった。実施例1と同様に作製できたバルーンカテーテル5個について外観検査を行うと、作製できたバルーンについてはひびなどなく外観は良好であった。良品率は50%となった。

【0029】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明のバルーン用バリソンは、該バルーン用バリソンの引張弾性率を $2.9 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以上、 $3.4 \times 10^3 \text{ MPa}$ 以下とすることでバルーンの作製において、二軸延伸ブロー成形時に成形不良がなくなり、安定してバルーンを作製できる。

【表1】

	押出機 設定温度 ℃	引取速度 m/min	ダイス間隔 mm	吐出量 g/min	バルーン用バ リソンの 外径/内径 mm	引張弾性率 (N-5平均値) $\times 10^4 \text{MPa}$	軸方向の 延伸倍率 倍	径方向の 延伸倍率 倍	良品率 %
実施例1	220	15.7	6	13.2	1.18/0.58	3.2	3.5	3.0	100
実施例2	220	12.5	8	10.5	1.18/0.58	3.3	3.5	3.0	80
実施例3	220	13.3	6	11.1	1.18/0.58	3.0	3.5	3.0	80
実施例4	220	15.7	6	13.2	1.18/0.58	3.2	4.2	3.0	70
実施例5	220	17.0	8	13.2	1.00/0.46	3.2	3.5	3.5	60
比較例1	220	30.0	6	25.1	1.18/0.58	3.8	3.5	3.0	20
比較例2	220	13.4	15	11.2	1.18/0.58	2.6	3.5	3.0	50

* 実施例、比較例におけるバルーン用バリソンの押出条件を示している。あわせて該バルーン用バリソンの引張弾性率の測定結果、及びバルーンの外觀検査結果を示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るバルーン用バリソンの押出装置概略図である。

【図2】本発明に係るバルーンカテーテル成形装置概略図である。

10 【符号の説明】

1. 押出機
2. ダイス
3. 冷却水槽
4. 引取機
5. 制御盤
6. 巻取機

11. バルーン用バリソン

12. 成形金型

13. バルーン用バリソンのバルーン成形部分

20 14. 検知手段

15. 固定部

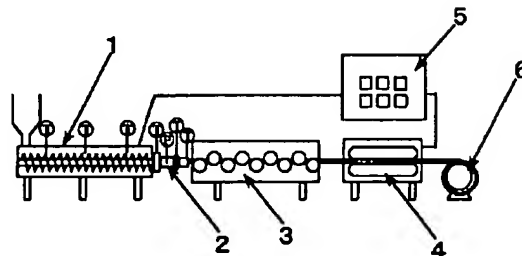
16. 固定部

17. スライドテーブル

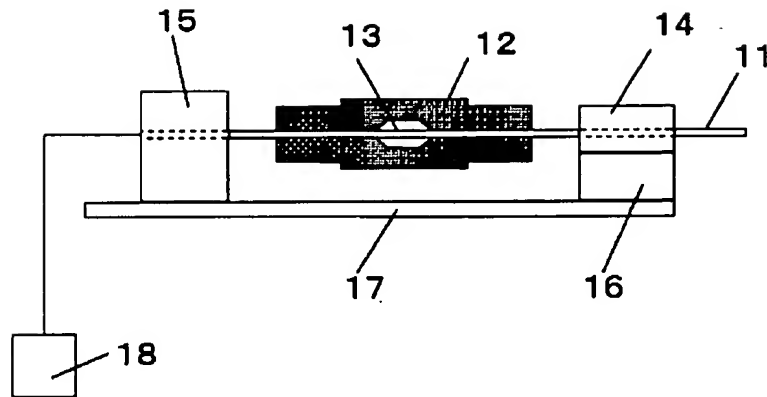
18. 圧力気体

*

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成13年6月12日(2001.6.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バルーンに使用するものであって、引張弾性率が $2.9 \times 10^2 \text{ MPa}$ 以上、 $3.4 \times 10^2 \text{ MPa}$ 以下の範囲にあることを特徴とする、ポリアミドエラストマーからなるバルーン用バリソン。

【請求項2】 請求項1記載のバルーン用バリソンを用*

＊い、二軸延伸ブロー成形して製造されることを特徴とするバルーン。

【請求項3】 二軸延伸ブロー成形する際に、バルーンがバルーン用バリソンに対し軸方向に2.0倍以上、4.0倍以下に延伸され、径方向に2.4倍以上、3.4倍以下に延伸されて形成されていることを特徴とする請求項2記載のバルーン。

【請求項4】 二軸延伸ブロー成形する際に、バルーンがバルーン用バリソンに対し軸方向に2.0倍以上、4.0倍以下に延伸され、径方向に2.4倍以上、3.4倍以下に延伸されることを特徴とする請求項2記載バルーンの製造方法。

フロントページの続き

(72)発明者 石田 守
兵庫県宝塚市雲雀丘3-15-3

Fターム(参考) 4C167 AA06 AA07 AA08 BB28 CC09
DD01 FF01 GG07 GG36 HH30
4F208 AA45 AG07 AH63 AR20 LA02
LA08 LB01 LG22 LN29